

19. Japan Patent Office (JP) 12. Japan Laid-open Patent Gazette (A) 11. Patent Application Laid-open No.

Heisei 8-160032 (1996)

43. Patent Laid-open Date: June 21, 1996 (Heisei 8)

51. Int. Cl. ⁶	ID Code	Internal Reference No.	FI	Place for Technology Labeling
C 01 N	33/00	A		
	31/00	Y		
H 01 L	21/66	L	7735-4M	

Request for Examination: Not Requested	Number of Claims: 4	OL (Total 4 pages)
--	---------------------	--------------------

21. Application No.	Heisei 6-303375
22. Date of Filing	December 7, 1994 (Heisei 6)
71. Applicant	000003078 TOSHIBA Corporation 72, Horikawa-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken
72. Inventor	Yuji Fukazawa Research and Development Center, TOSHIBA Corporation. 1, Komukai-Toshiba-cho, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa-ken
74. Agent	Kenyu ¹ Norichika, Patent Attorney

54. Title of the Invention

A Method of Analyzing Impurities on the Surface of Semiconductor Substrate

(54) [Title of Invention] A Method of Analyzing Impurities on the Surface of Semiconductor Substrate

(57) [Summary]

[Purpose] The purpose of the invention is to analyze the impurities present on the surface of semiconductor substrate with high degree of precision and sensitivity.

[Composition] Aqueous solution or vaporized HF is supplied from line 15, and aqueous solution or gaseous O₃ is supplied from line 16 to form a dissolving solution 17 of HF and O₃ on the surface of semiconductor substrate 12. The semiconductor substrate 12 is put in motion, such as rotation, by a driving mechanism 14 causing the dissolving solution 17 to roll on the surface of the semiconductor substrate 12. Consequently, the impurity present on the surface of the semiconductor substrate 12 is dissolved by the dissolving solution 17. The dissolving solution 17 is then collected by a pipette, and analyzed by a flameless atomic absorption apparatus. By having HF and O₃ contained in the dissolving solution 17, oxide film is efficiently formed on the semiconductor substrate surface 12 by the oxidation power of O₃. The impurity on the semiconductor substrate surface is incorporated into the oxide film. The oxide film is then dissolved by the dissolving power of HF without etching the semiconductor substrate 12. Consequently, the type and quantity of the impurity adhered to the surface of semiconductor substrate 12 can be measured with high degree of accuracy and sensitivity.

[Scope of Patent Claims]

[Claim 1] A method of analyzing impurity on the semiconductor substrate surface comprises; a processing step to create a dissolving solution containing HF and O₃ on the surface of semiconductor substrate, and a processing step to roll the solution on the semiconductor substrate surface to make contact. It also comprises a processing step to analyze said dissolving solution to measure the type and quantity of the impurity adhered to the semiconductor substrate surface. These are the characteristics of the method of analyzing impurity on the semiconductor substrate surface.¹ ILC Note - An alternative way of reading this name is "Norisuke."

[Claim 2] The dissolving solution containing HF and O_3 , mentioned above, is created by mixing gaseous O_3 with either aqueous solution of HF or vaporized HF. These are the additional characteristics of the method of analyzing impurity on the semiconductor substrate surface described in Claim 1 of the Scope of Patent Claims.

[Claim 3] The dissolving solution containing HF and O_3 , mentioned above, is created by mixing aqueous solution of O_3 with either aqueous solution of HF or vaporized HF. These are the additional characteristics of the method of analyzing impurity on the semiconductor substrate surface described in Claim 1 of the Scope of Patent Claims.

[Claim 4] A method of analyzing impurity on the semiconductor substrate surface comprises; a processing step to drip a dissolving solution containing HF and O_3 on the surface of semiconductor substrate, and a processing step to roll the solution on the semiconductor substrate surface to make contact. It also comprises a processing step to analyze said dissolving solution to measure the type and quantity of the impurity adhered to the semiconductor substrate surface. These are the characteristics of the method of analyzing impurity on the semiconductor substrate surface.

[Detailed Explanation of the Invention]

[0001]

[Areas of Industrial Application] This invention relates to a method of analysis that measures the type and quantity of impurities adhered to the surface of semiconductor substrate.

[0002]

[Prior Art] Higher level of performances, such as higher degree of integration, higher speed, greater number of functions, and higher reliability, are always demanded of ICs. To solve these issues, multitude of technologies have been introduced into hundreds of production work steps employed in the production of IC. One such technology is a technology to prevent impurities from entering the semiconductor substrate, composed of silicon (Si) as raw material, prior to the work step producing a device. As well known, prevention of impurities from entering the semiconductor substrate is indispensable in improving the device characteristics of ICs. To realize this objective, accurate analysis of the degree of contamination on the surface of semiconductor substrate is necessary.

[0003] Generally, the impurities entering the semiconductor substrates include organic substances, gas impurities, and metals. As a means of analyzing primarily metal, a method of measuring the type and quantity of impurities using a flameless atomic absorption apparatus is well known. In this method, the impurities adhered to the surface of semiconductor substrate and the impurities contained in a natural oxide film formed on the surface of semiconductor are dissolved with HF vapor. The dissolving solution is then collected to measure the type and quantity of the impurities contained with the flameless atomic absorption apparatus.

[0004] In this method, however, impurities such as aluminum (Al), or iron (Fe) can be dissolved easily with vaporized HF, but impurities of heavy metals such as copper (Cu), and gold (Au), are difficult to dissolve. Therefore, accurate quantitative analysis could not be made for these metals.

[0005] As a means to overcome these shortcomings, the following method of analysis has been devised. In this method, a dissolving solution containing HF and H_2O_2 (TN: Possibly a typo of H_2O_2) or a dissolving solution containing HF and HNO_3 is dripped on the surface of semiconductor substrate. The semiconductor substrate is put in motion so that the dissolving solution makes contact with the surface of substrate. Thus, the impurities contained in the natural oxide film formed on the semiconductor surface and the impurities adhered to the surface of semiconductor substrate are dissolved. The dissolving solution is collected to measure the type and quantity of the impurity contained with a flameless atomic absorption apparatus.

[0006] When a dissolving solution containing HF and H_2O_2 is used, the concentration of H_2O_2 must be made sufficiently high to dissolve the heavy metal impurity such as Cu into the dissolving solution in order to accurately detect it. However, when the concentration of H_2O_2 is made high, the surface of semiconductor substrate becomes hydrophilic. Consequently, it becomes difficult to roll the dissolving solution. Additionally, the collection of dissolving solution to make the measurement also becomes difficult. These problems have hindered the improvement of the accuracy of analysis results.

[0007] In addition, when a dissolving solution containing HF and HNO_3 is used, the concentration of HNO_3 must also be increased to accurately detect the Cu. However, when the concentration of HNO_3 is increased, etching occurs reaching the interior of the semiconductor substrate. This dissolves the impurities in the interior of the semiconductor substrate. Therefore, it has been unsuitable for the analysis of the type and quantity of impurities adhered to the surface of semiconductor substrate.

[0008]

[Problems to Be Solved by the Invention] As described above, the method of conventional technology using a dissolving solution containing HF and H_2O_2 causes the semiconductor substrate to become hydrophilic, and makes it difficult to roll the solution. The method of using a dissolving solution containing HF and HNO_3 causes etching of the interior of the semiconductor substrate. Consequently, it is difficult by either method, to accurately measure the type and quantity of the impurities adhered to the semiconductor substrate surface. The purpose of this invention is to present a method that solves the problems described above, and analyzes the type and quantity of impurity adhered to the semiconductor substrate surface with high degree of accuracy and sensitivity.

[0009]

[Means to Solve the Problems] In order to accomplish the purpose stated above, the method of analyzing the impurities on the semiconductor substrate surface of this invention is characterized by the following processing steps. The method comprises a processing step to create a dissolving solution containing HF and O_3 on the surface of semiconductor substrate, and a processing step to roll the dissolving solution on the semiconductor substrate surface to make contact. It also comprises a processing step to analyze said dissolving solution to measure the type and quantity of the impurity adhered to the semiconductor substrate surface.

[0010] Additionally, the dissolving solution containing HF and O_3 , mentioned above, is characterized by being created by mixing gaseous O_3 with either an aqueous solution of HF or vaporized HF.

Additionally, the dissolving solution containing HF and O_3 , mentioned above, is characterized by being created by mixing aqueous solution of O_3 with either an aqueous solution of HF or vaporized HF.

[0011] In addition, the method of analyzing impurity on the semiconductor substrate surface of this invention is characterized by the following composition. The method comprises a processing step to drip dissolving solution containing HF and O_3 on the surface of semiconductor substrate. It also comprises a processing step to roll the dissolving solution on the semiconductor substrate surface to make contact, and a processing step to measure the type and quantity of the impurity adhered to the semiconductor substrate surface.

[0012]

[Operation] In the analyzing method of this invention, a solution containing HF and O_3 is rolled on the surface of the semiconductor substrate to make contact so that the impurities present on the surface of semiconductor substrate is dissolved into the dissolving solution.

[0013] The process of this dissolving can be inferred to take place as follows. First, the dissolving solution containing HF and O_3 efficiently forms an oxide film on the surface of the semiconductor substrate by the oxidation power of O_3 . The impurities adhered to the surface of the semiconductor substrate is incorporated into the oxide film. However, the oxidation power of O_3 deteriorates rapidly. Consequently, the dissolving power of HF becomes stronger after a short time, and dissolves the oxide film, as the oxidation power is dissipated. In addition, the dissolving solution containing HF and O_3 has a slower rate of etching the semiconductor substrate than the dissolving solution containing HF and HNO_3 . Consequently, the dissolving solution containing HF and O_3 can dissolve the impurities on the semiconductor substrate surface efficiently without dissolving the impurities contained in the interior of the semiconductor substrate.

[0014]

[Embodiment] The embodiment of the invention will be explained in the following referring to the figures. The first embodiment of the invention is shown in Figure 1. An apparatus is shown that realizes a method of analyzing impurities adhered to the surface of semiconductor substrate by creating a dissolving solution, by supplying vaporized HF and gaseous O_3 , and analyzing the impurities adhered to the semiconductor substrate surface. The apparatus comprises a table 13 that holds a semiconductor substrate, composed of Si as raw material, in a chamber 11, as shown in Figure 1. It also comprises, a driving mechanism 14 that provides motion to the semiconductor substrate 12, a line 15 that supplies vaporized HF, and a line 16 that supplies gaseous O_3 . When the measurement is made, the semiconductor substrate, composed of Si as raw material, is placed on the table 13 in the chamber 11, and vaporized HF and gaseous O_3 is supplied onto the surface of the semiconductor substrate 12.

[0015] The vaporized HF and gaseous O_3 reacts chemically after being exposed to air, and a dissolving solution 17 is created after being liquefied. Next, the semiconductor substrate 12 is rotated by the driving mechanism 14, while shifting the horizontal surface, so that the solution 17 is rolled around on the semiconductor substrate 12 to make contact. The impurities contained in the natural oxide film formed on the surface of semiconductor substrate 12, and the impurities adhered to the surface of semiconductor substrate 12 are incorporated into the dissolving solution 17.

[0016] The following events are inferred to take place in this dissolving process. First, the dissolving solution 17 containing HF and O₃ efficiently oxidizes the surface of the semiconductor substrate 12 by the oxidizing power of O₃ contained in the dissolving solution 17. The oxide film formed contains the impurities adhered to the surface of the semiconductor substrate 12. However, the oxidizing power of O₃ contained in the dissolving solution 17 deteriorates rapidly, giving way to the HF's dissolving power of the oxide film, as time elapses. The natural oxide film and the oxide film formed are dissolved. Then, the dissolving solution 17 is collected with a pipette, and measurement is made for the type and quantity of the impurities contained with a flameless atomic absorption apparatus. Alternatively, the dissolving solution 17 can be dried on the semiconductor substrate 12 without being collected, and analyzed with a total reflection X-ray analysis.

[0017] The results of experiment performed actually using a dissolving solution containing HF and O₃ will be explained, particularly noting the (1) solubility of Cu which is the heavy metal impurity, and (2) the etching rate of the Si substrate.

[0018] (1) An Si substrate on which 6×10^{12} (atoms / cm²) of Cu is adhered is soaked for three minutes under normal temperature in a dissolving solution containing 0.2 % concentration of HF and 1 to 10 ppm concentration of O₃. The dissolving solution dissolved approximately 4.00 to 5.90 ($\times 10^{11}$ atoms / cm²) of Cu. On the other hand, when an Si substrate with identical condition is soaked in a dissolving solution containing 0.2 % concentration of HF and 0.1 to 10% concentration of H₂O₂, approximately 5.70 to 5.95 ($\times 10^{12}$ atoms / cm²) of Cu was dissolved. Clearly, the dissolving solution containing HF and O₃ recovers Cu more efficiently than in the past. (TN: Possible typos in the figures (?))

[0019] (2) The etching rate of Si substrate by the dissolving solution containing approximately 0.05 to 0.5 % concentration of HF and approximately 2 ppm concentration of O₃ is approximately 3 to 17 (Å / min). The etching rate of Si substrate by a solution containing approximately 0.02 to 4% concentration of HF and approximately 68% concentration of HNO₃ is approximately 100 to 6000 (Å / min). The etching of Si substrate can be suppressed more than the conventional method by using a solution containing HF and O₃.

[0020] Next, the second embodiment will be explained. The second embodiment of this invention is shown in Figure 2. An apparatus that realizes a method of analyzing impurities adhered to the surface of semiconductor substrate where a dissolving solution is created by supplying aqueous solution of HF and aqueous solution of O₃ is shown. As shown in Figure 2, the apparatus comprises a table 23 that holds the semiconductor substrate 22, composed of Si as raw material, placed in a chamber 21. It also comprises, a driving mechanism 24 that provides motion to the semiconductor substrate 22, a line 25 supplying aqueous solution of HF, and a line 26 supplying aqueous solution of O₃.

[0021] When a measurement is made, the semiconductor substrate 22 is placed on the table 23. The aqueous solution of HF and aqueous solution of O₃ is supplied onto the surface of semiconductor substrate 22 to create a dissolving solution 27. Next, the semiconductor substrate 22 is rotated by a driving mechanism 24 while shifting the horizontal surface, so that the dissolving solution 27 is rolled around on the semiconductor substrate 22 to make contact. The impurities contained in the natural oxide film formed on the surface of the semiconductor substrate 22 and the impurities adhered to the surface of the semiconductor substrate 22 are incorporated into the dissolving solution 27. Then, the dissolving solution 27 is collected by a pipette, and the type and quantity of the impurities are measured by a flameless atomic absorption apparatus. Alternatively, the solution 17 can be dried on the semiconductor substrate 12 without being collected, and analyzed with a total reflection X-ray analysis.

[0022] In the two embodiments described above, the dissolving solution containing HF and O₃ has been created on the surface of the semiconductor substrate 22. However, the dissolving solution 27 containing HF and O₃ can be prepared ahead of time, and dripped onto the semiconductor substrate 22 to make measurement.

[0023] In the two embodiments described above, the semiconductor substrate analyzed were composed of Si. However, the application of this invention is not limited to semiconductor substrates composed of Si, any other semiconductor, such as chemical compound semiconductor can be used. Additionally, in the first and second embodiments shown above, the line supplying vaporized HF or aqueous solution of HF, and the line supplying gaseous O₃ or aqueous solution of O₃ are not limited to the number and positions described in Figures 1 and 2. Any other configuration producing the dissolving solution 27 would be acceptable.

[0024] Additionally, as for the timing of supplying vaporized HF or aqueous solution of HF, and gaseous O₃ or aqueous solution of O₃, the dissolving solution 27 can be created more efficiently when both substances are supplied simultaneously. It is effective in producing the dissolving solution 27 more quickly. When vaporized HF or aqueous solution of HF is supplied first, the vaporized HF or aqueous solution of HF dissolves the impurities on the surface of the semiconductor substrate 22, exposing the surface of the semiconductor substrate

JOB3507LYON-Japanese

22. Since the semiconductor substrate surface 22 itself shows hydrophobic property, the effect of making the solution easier to roll around on the surface of semiconductor substrate 22 can be obtained.

[0025] In the creation of dissolving solution 27, an example of supplying both HF and O₃ in gaseous state, and an example of supplying both in aqueous solutions were cited in the embodiments. However, the dissolving solution 27 can be created by supplying either one of the substances in gaseous state and the other in aqueous solution. Additionally, a method of preparing the dissolving solution 27 containing a mixture of HF and O₃ ahead of time, and dripping it onto the surface of the semiconductor substrate 22 would be acceptable. In other words, so long as a substance containing HF and O₃ is created on the surface of the semiconductor substrate 22, the process of its creation does not matter.

[0026] However, O₃ decomposes rapidly in aqueous solution. Consequently, the oxidizing power of O₃ diminishes in relatively short time. Therefore, it is preferable to prepare the aqueous solution of O₃ immediately before the measurement is made. When a solution 27 containing a mixture of HF and O₃ is prepared ahead of time, and dripped onto the surface of semiconductor substrate 22, it is also preferable to prepare it immediately before the measurement is made.

[0027] As for the means of rolling the dissolving solution 27 on the surface of semiconductor substrate 22, it is not limited to the method described in the embodiment. For example, there is a method where a jig resembling a dropping pipette, holding the dissolving solution 27, is placed in contact with the surface of the semiconductor substrate 22. Then, as the semiconductor substrate 22 is rotated, the dropping pipette is simultaneously moved horizontally, dissolving the impurities attached to the surface of the semiconductor substrate 22 into the dissolving solution 27.

[0028] The measurement method is not limited to the analysis method using a flameless atomic absorption apparatus or a total reflection X-ray analysis. Any method capable of determining the type and quantity of the atoms of impurities dissolved in the dissolving solution 27 would be acceptable. For example, mass spectrometry analysis by means of inductive coupling plasma (ICP) may be used.

If it is necessary to collect the dissolving solution 27, the semiconductor substrate 22 can be tilted to collect the dissolving solution 27. The means of accomplishing the collection does not matter.

[0029]

[Effects of the Invention] The method of analyzing the impurities on the surface of semiconductor substrate of this invention can measure the type and quantity of the impurities adhered to the surface of semiconductor substrate with high degree of accuracy and sensitivity.

[Brief Explanation of the Drawings]

[Figure 1] This is the first embodiment of the invention. An apparatus that realizes a method of analyzing the impurities adhered to the surface of semiconductor substrate, utilizing a dissolving solution created by supplying vaporized HF and gaseous O₃ is shown.

[Figure 2] This is the second embodiment of this invention. An apparatus that realizes a method of analyzing the impurities adhered to the surface of semiconductor substrate, utilizing a dissolving solution created by supplying aqueous solution of HF and aqueous solution of O₃ is shown.

[Explanation of Symbols]

11, 21. Chamber

12, 22. Semiconductor substrate

13, 33. Table

14, 24. Driving mechanism

15. Supply line of vaporized HF

16. Supply line of gaseous O₃

17, 27. A drop of dissolving solution of HF and O₃

25. Supply line of aqueous solution of HF

26. Supply line of aqueous solution of O₃

CHAR LEGENDS

[Figure 1]

[Figure 2]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-288271

(43) 公開日 平成8年(1996)11月1日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/31			H 0 1 L 21/31	B
21/205			21/205	
21/316			21/316	P
H 0 5 H 1/46		9216-2G	H 0 5 H 1/46	B

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願平7-92837

(22) 出願日 平成7年(1995)4月18日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 原 昌輝

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

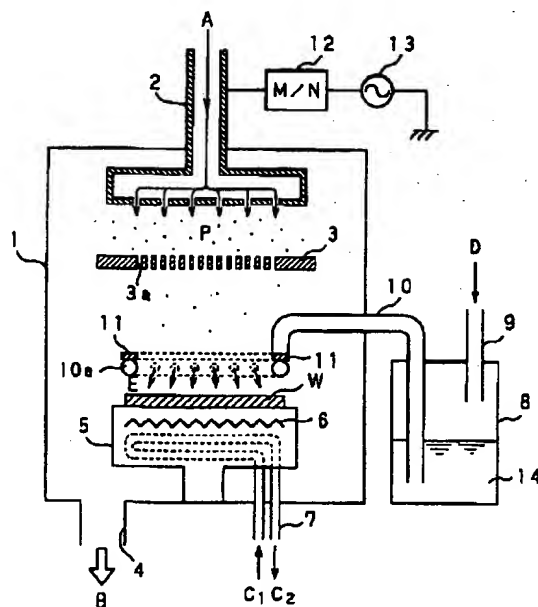
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 成膜方法およびこれに用いる成膜装置

(57) 【要約】

【目的】 平坦化特性と膜質の両方に優れた絶縁膜を成膜する。

【構成】 成膜室1中、上部電極2と基板ステージ5との間にメッシュ電極3を配し、該上部電極2を通じて SiH_4/O_2 混合ガスを供給し、プラズマPを生成させる。成膜室1の外部には水を封入した溶解槽8を設け、導入管9から導入された O_2 をこの水に溶解させる。この水を送液管10を通じて成膜室1内へ導入し、該送液管10の先端部のリング状ノズル10aから超音波振動子11によりエアロゾル化させた状態でウェハW近傍に供給する。プラズマP中に膜中不純物の少ない SiO_x が生成してこれがウェハW上に堆積する一方で、該ウェハW上では残余の SiH_4 ガスと溶存 O_2 とが反応し、膜中不純物は若干含む流動性の高い SiO_x が生成する。これら両方の SiO_x の混在により、良好な SiO_x 層間絶縁膜が成膜される。



本発明の成膜装置の一例

【特許請求の範囲】

【請求項1】 気相中における堆積性物質の生成反応と、該気相に隣接して置かれる基板の表面における堆積性物質の生成反応とを同時進行させながら、該基板上に該堆積性物質の薄膜を成膜する成膜方法。

【請求項2】 前記気相中における堆積性物質の生成反応をプラズマCVDにより進行させる請求項1記載の成膜方法。

【請求項3】 前記薄膜の成膜終了後に前記基板のアニールを行う請求項1記載の成膜方法。

【請求項4】 前記基板の表面における堆積性物質の生成反応には、前記気相中における堆積性物質の生成反応に用いられる気体原料の構成元素と少なくとも一部共通する構成元素を含む液体原料を用いる請求項1記載の成膜方法。

【請求項5】 前記液体原料は、前記気体原料の構成元素と少なくとも一部共通する構成元素を含む単体および／または化合物を所定の液体中に溶解させることにより調製する請求項4記載の成膜方法。

【請求項6】 前記気体原料として無機シリコン系化合物と酸素系の単体および／または化合物との混合気体、前記液体原料として水に溶解させた酸素系の単体および／または化合物をそれぞれ用いることにより、前記堆積性物質の薄膜として酸化シリコン系薄膜を成膜する請求項5記載の成膜方法。

【請求項7】 基板を載置するための基板ステージを収容する成膜室と、前記成膜室内に気体原料を供給するための気体原料供給路を兼ねる上部電極と、前記上部電極と前記基板ステージとの間において該上部電極と対向するごとく配設される細孔付きの下部電極と、前記上部電極と前記下部電極との間に高周波電界を印加することにより前記気体原料のプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記成膜室内の前記基板ステージ近傍に液体原料を供給する液体原料供給手段とを備えた成膜装置。

【請求項8】 前記液体原料供給手段は、前記成膜室外において所定の単体および／または化合物を所定の液体中に溶解させる溶解槽と、前記溶解槽から導出されて前記成膜室内の前記基板ステージ近傍に開口され、前記所定の単体および／または化合物の溶解された液体を該成膜室内へ導入するための送液管と、前記送液管の開口端近傍において前記液体をエアロゾルに変化させるためのエアロゾル化装置を備えてなる請求項7記載の成膜装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、たとえば半導体装置の

製造に適用される成膜方法に関し、特に膜中不純物が少なく、かつ優れた流動性を有する絶縁膜を成膜する方法に関する。また、かかる成膜を可能とする成膜装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のVLSI、ULSI等の高集積化半導体デバイスにおいては、数mm角のチップ上に数百万個以上もの素子を集積させることが必要とされる。しかし、かかる高集積化に二次元的な素子の微細化で対応することはもはや困難である。このため、素子分離、容量素子、トランジスタ等の構造部へトレンチを応用したり、あるいは多層配線を採用する等、デバイス構造の三次元化が進められており、特にロジック系デバイスでは4層以上もの多層配線構造も採用されるようになってきている。このような三次元的構造の内部では、トレンチや配線間スペースのアスペクト比が優に1を超えている。そこで、配線パターン信頼性やフォトリソグラフィの解像度を確保する観点から、これらトレンチや配線間スペースを層間絶縁膜で均一に埋め込む平坦化技術の重要性が益々高まっている。

【0003】これら平坦化された絶縁膜の形成には、従来から SiH_4 （シラン）等の無機シリコン系の原料が広く用いられてきたが、近年ではこれに代わり、有機シリコン系化合物であるTEOS（テトラエトキシシラン）を用いることが広く検討されている。TEOSを用いるプロセスには、これと組み合わせて用いる酸素系化合物の種類に応じて幾つかのタイプが知られており、代表的なものに $\text{TEOS}-\text{O}_3$ 常圧CVD、 $\text{TEOS}-\text{O}_2$ プラズマCVD、 $\text{TEOS}-\text{H}_2\text{O}$ プラズマCVDがある。これらの手法は、いずれもTEOSと酸素系化合物との反応により生成する中間体ポリマーの高い流動性を利用して、埋め込み特性の向上を図ったものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のTEOSを原料として成膜された流動性に優れる SiO_x 系薄膜は、膜中に未反応のエトキシ基、水分、あるいは水酸基（ $-\text{OH}$ ）を相当量含有しており、ホットキャリア耐性の劣化や配線の腐食等の不良を招く原因となっている。膜中不純物の少なさに関しては、無機化合物であるシラン系の原料ガスを用いるプラズマCVDで成膜された SiO_x 系薄膜の方が優れているが、この膜では微細でアスペクト比の大きい表面段差を均一に埋め込むことができない。つまり、従来の技術では、優れた平坦化特性と優れた膜質とを両立させることが極めて困難であった。

【0005】これに対し、以前から用いられている SiH_4 を用いて平坦化特性を改善しようとする試みも行われている。たとえば、 $\text{SiH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合ガスを用いて0℃で堆積性物質の薄膜を形成し、この薄膜をアニールして脱水縮合反応を促進させることにより、膜中の

シラノールを SiO_2 に変化させる方法が知られている。しかし、この膜を今後のサブハーフミクロンないしクォーターミクロンのデザイン・ルールの下で半導体装置の絶縁膜として用いるには、水分含量をより一層低減させたいところである。

【0006】そこで本発明は、平坦化特性と膜質に対する要求を共に満足することができる成膜方法、およびそれを実現可能な成膜装置を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述の目的を達成するために提案されるものである。

【0008】すなわち、本発明の成膜方法は、気相中における堆積性物質の生成反応（以下、第1の反応と称する。）と、該気相に隣接して置かれる基板の表面における堆積性物質の生成反応（以下、第2の反応と称する。）とを同時進行させながら、該基板上に該堆積性物質の薄膜を成膜するものである。

【0009】ここで、前記第1の反応を進行させるための手法としては、プラズマCVDが優れている。また、前記薄膜の成膜終了後には、前記基板のアニールを行うことが好適である。

【0010】前記第2の反応には、前記第1の反応に用いられる気体原料の構成元素と少なくとも一部共通する構成元素を含む液体原料を用いることができる。ここで、ある化合物が気体原料としても液体原料としても供給可能な場合は、同一の化合物をかかるとも2通りの状態で供給しても、もちろん構わない。しかし、これが不可能である場合は、気体原料の構成元素の一部からなる単体物質、あるいは該構成元素の一部を含む化合物を液体原料として利用することになる。この場合の典型的な利用形態としては、前記気体原料の構成元素と少なくとも一部共通する構成元素を含む単体および/または化合物を所定の液体中に溶解させて、液体原料を調製することが挙げられる。

【0011】たとえば、前記気体原料として無機シリコン系化合物と酸素系の単体および/または化合物との混合気体、前記液体原料として水に溶解させた酸素系化合物をそれぞれ用いれば、前記薄膜として酸化シリコン系薄膜を成膜することができる。このとき用いられる無機シリコン系化合物には、たとえばシラン(SiH_4)やジシラン(Si_2H_6)、あるいはテトラフルオロシラン(SiF_4)等のハロゲン化シランがある。特に SiF_4 を用いた場合には、 SiO_x がFを取り込むことにより SiOF となって低誘電率化され、配線間容量の低減を図ることができる。また、この無機シリコン系化合物と混合される酸素系の単体および/または化合物としては、 O_2 や N_2O を用いることができる。 N_2O を用いた場合には、 SiON 膜を成膜することができる。一方、水に溶解させる酸素系の単体および/または化合物としては、 O_3 や H_2O_2 を用いることができる。この

場合、気体原料と液体原料に共通する元素とは、酸素である。したがって、第1の反応においてプラズマ中で分解されずに残ったかもしくは再結合により再生された無機シリコン系化合物を、第2の反応において水中に溶解された O_3 や H_2O_2 と反応させることになる。

【0012】なお、本発明では、上記気体原料と液体原料の使用比率を適宜変更することにより、気相中に生成する堆積性物質と基板表面で生成する堆積性物質の生成比を変化させることができ、これにより最終的に得られる薄膜の膜質や流動性を目的に応じて最適化することができる。

【0013】一方、本発明の成膜装置は、基板を載置するための基板ステージを収容する成膜室と、前記成膜室内に気体原料を供給するための気体原料供給路を兼ねる上部電極と、前記上部電極と前記基板ステージとの間において該上部電極と対向することく配設される細孔付きの下部電極と、前記上部電極と前記下部電極との間に高周波電界を印加することにより前記気体原料のプラズマを生成させるプラズマ生成手段と、前記成膜室内の前記基板ステージ近傍に液体原料を供給する液体原料供給手段とを備えたものである。上記細孔付き下部電極の構成材料として最も典型的と考えられるものは、荷電粒子のデバイ径以下の寸法の開口を有する金属メッシュである。

【0014】また、前記液体原料供給手段は、前記成膜室外において所定の単体および/または化合物を所定の液体中に溶解させる溶解槽と、前記溶解槽から導出されて前記成膜室内の前記基板ステージ近傍に開口され、単体および/または化合物の溶解された液体を該成膜室内へ導入するための送液管と、この送液管の開口端近傍において前記液体をエアロゾルに変化させるためのエアロゾル化装置を備えたものとすることができる。なお、上記溶解槽には、所定の液体に対する気体化合物の溶解度を高めるための温度制御手段や加圧手段、あるいは液体を成膜室へ送出するためのポンプ等の圧送手段が付加されていても良い。また、上記エアロゾル化装置としては、断熱膨張を利用した装置あるいは超音波振動子を利用した装置を用いることができる。

【0015】

【作用】本発明の成膜方法によれば、所望の薄膜の成膜反応は気相中（第1の反応）と基板上（第2の反応）でそれぞれ同時に進行し、膜中不純物の少ない気相中の堆積性物質（気相中生成物）が、膜中不純物はやや多いが流動性に富む基板上の堆積性物質（基板上生成物）のマトリクスの中に分散される形で基板上に堆積する。したがって、第1の反応で用いられる気体原料の構成元素と少なくとも一部共通する構成元素を含む液体原料を第2の反応で用いれば、不純物含量は異なるものの基本的には共通組成を有する堆積性物質を所望の割合で生成させることができる。これにより、従来は困難であった薄膜

の平坦化特性と膜質に対する要求を同時に満足させることができる。

【0016】本発明の装置は、上部電極と基板ステージとの間に細孔付きの下部電極を備えているため、プラズマは基板から離れた位置で生成され、しかもプラズマ中の荷電粒子は下部電極でトラップされる。したがって、本装置により実現されるプロセスは、本質的に低ダメージである。下部電極の細孔を通過できる化学種は、プラズマ中に生じた不純物の少ない気相中生成物、未反応の気体原料、解離種の再結合により再生された気体原料、中性活性種（ラジカル）等である。本装置はまた、基板近傍に液体原料を供給する手段を備えているため、上記細孔を通過した気体原料や中性活性種をこの液体原料と反応させ、流動性に優れた基板上生成物を生成させることができる。

【0017】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0018】実施例1

本実施例では、本発明を適用したCVD装置の一構成例について図1を参照しながら説明する。

【0019】この装置は、プラズマCVD装置とLPCVD（減圧CVD）装置のハイブリッド形式とも言える構成を有する。すなわち、SUS鋼等の金属材料からなる成膜室1の天井部には上部電極2、底面側には該上部電極2と対面する形でウェハWを載置するための温調ステージ5が配設され、さらにこれら両者の中間には、デバイ径以下の開口3aを有するメッシュ電極3が上部電極2の対向電極として配されている。上記成膜室1の内部は、排気口4を通じて矢印B方向に高真空排気されている。上記上部電極2は気体原料の流路を兼ねた中空のシャワーヘッド型電極であり、マッチング・ネットワーク12を介してRF電源13に接続されている。

【0020】上記温調ステージ5は、ヒータ6、および図示されない成膜室外のチラーから供給される冷媒を矢印C₁、C₂方向に循環させるための冷却配管7を内蔵し、ウェハWの温度を所望値に制御できるようになされている。これらヒータ6と冷却配管7は、単独使用も組み合わせ使用も可能である。上記RF電源13の周波数は、13.56MHzとした。

【0021】本装置はさらに、液体原料供給手段を備えている。この液体原料供給手段は、成膜室1の外部に設*

SiH ₄ 流量（上部電極2より）	50～150	SCCM
O ₂ 流量（上部電極2より）	2～10	SCCM
成膜室内圧力	106～266	Pa
RFパワー	200	W（13.56MHz）
溶解槽内O ₂ 圧力	2	気圧
液体原料供給量（送液管10より）	5～25	mg/分
温調ステージ温度	-10～10	℃

ここで、H₂O中のO₂含有量は、図2に示すH₂Oに※50※に対する1気圧のO₂の溶解度曲線より見積もることがで

*置され所定の液体14を満たす溶解槽8と、この溶解槽8に所定の原料単体および／または化合物を矢印D方向から導入するための導入管9と、所定の原料単体および／または化合物の溶解された上記液体14を上記成膜室1内へ供給するための送液管10を備えたものである。上記送液管10の一端は上記液体14中に浸漬され、他端は成膜室1内においてウェハW近傍に開口するリング状ノズル10aとされている。このリング状ノズル10aには超音波振動子11が取り付けられており、溶解槽8から送出された液体14を該リング状ノズル10aの細孔からエアロゾル化させた状態で矢印E方向に放出するようになされている。

【0022】なお、上記溶解槽8には、液体14に対する所定の単体および／または化合物の溶解度を高めるための温度制御手段や加圧手段、あるいは液体を成膜室へ送出するためのポンプ等の圧送手段が付加されていても良い。

【0023】この装置においては、プラズマPは上部電極2とメッシュ電極3との間に生成されるが、イオン等の荷電粒子はすべてメッシュ電極3でトラップされる。成膜室1内の排気流に乗ってメッシュ電極3の開口3aを通過してウェハW側へ引き出された未反応の気体原料、気相中生成物、中性活性種等の化学種は、ウェハW表面においてその近傍から供給される液体原料と反応し、基板上生成物を生成する。これら気相中生成物と基板上生成物とが混合してウェハW上に堆積することにより、成膜反応が進行する。

【0024】実施例2

本実施例では、実施例1で上述したCVD装置を用い、また気体原料としてSiH₄/O₂混合ガス、液体原料としてO₃を溶解させたH₂Oをそれぞれ用いることにより、微細なAl系配線パターンを被覆するSiO_x層間絶縁膜を成膜した。

【0025】本実施例で用いたサンプル・ウェハは、図3に示されるように、8インチ径の絶縁基板21上に高さ1μmのAl系配線パターン22が0.3μmのライン・アンド・スペースをもって形成されたものである。ここで、配線間スペースのアスペクト比は3以上と大きい。このウェハを温調ステージ5上にセットし、一例として下記の条件でCVDを行った。

【0026】

きる。ただし、上述の条件では溶解槽8内の O_3 の圧力を2気圧に維持しているため、ヘンリーの法則を適用すると、溶存 O_3 量は図2の曲線から読み取れる値の2倍となる。

【0027】上記CVDの過程では、まずプラズマP中において SiH_4 と O_2 が反応することにより、 $-OH$ 基や残留水分等の膜中不純物の少ない SiO_x 粒子が気相中生成物として生成した。一方、ウェハWの表面では、残余の SiH_4 と H_2O 中に溶解された O_3 とが反応し、膜中不純物のやや多い SiO_x 膜が基板上生成物として生成した。これら気相中生成物と基板上生成物が混合して堆積した。この結果、図4に示されるように、大きなアスペクト比を有する配線間スペースをボイドを発生させることなく良好に埋め込み、表面を略々平坦化し、かつ全体としての膜質にも優れる SiO_x 層間絶縁膜23を形成することができた。

【0028】ここで、図5に、上記 SiO_x 層間絶縁膜23の組織を透過型電子顕微鏡で観察した様子を模式的に示す。この図より、流動性の高い基板上生成物23aのマトリクス中に、島状の気相中生成物23bが分散されている様子が明らかである。

【0029】CVD終了後、 $420^\circ C$ 、10分間のアニールを行うことにより、 SiO_x 層間絶縁膜23の残留水分を除去し、膜質の一層の改善を図ることができた。これにより、 SiO_x 層間絶縁膜23の膜中不純物に起因するAl系配線パターン22の腐食を抑制することができた。

【0030】なお、このアニールは、冷却配管7への冷媒供給を停止し、ヒータ6のみを作動させれば温調ステージ5上でも理論上は実施可能である。しかし、真空断熱下では温調ステージ6とウェハWとの間の熱伝導効率が不足するため、ウェハWを成膜室1の外へ一旦取り出して別装置にてアニールを行うか、あるいは加熱ステージを有する別チャンバを上記成膜室1に接続したマルチチャンバ型の装置を用いることが特に望ましい。

【0031】以上、本発明を2例の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。たとえば、上部電極2を通して供給される O_2 は、 N_2O に替えても良い。この場合、成膜される薄膜は $SiON$ 膜となる。また、上部電極2から供給される SiH_4 を SiF_4 に替えると、 SiO_x よりも誘電率の低い $SiOF$ 膜を成膜することができる。さらに、上記送液管10より供給される液体原料としては、 O_3

を溶解させた H_2O に替えて過酸化水素水を用いても良い。

【0032】その他、CVD装置の構成、サンプル・ウェハの構成、ウェハ上の各部の寸法、CVD条件等の細部はいずれも適宜変更が可能である。

【0033】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明によれば、従来は両立困難であった優れた膜質と優れた平坦化特性とを共に満足する成膜を行うことができる。本発明は、特に半導体装置の絶縁膜の成膜に適用された場合に極めて有効であり、半導体装置の高集積化、高性能化、高信頼化に大きく貢献するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用したCVD装置の一構成例を示す模式的断面図である。

【図2】 H_2O に対する1気圧の O_3 の溶解度曲線である。

【図3】本発明を適用した SiO_x 層間絶縁膜の成膜プロセスで用いたサンプル・ウェハの構成を示す模式的断面図である。

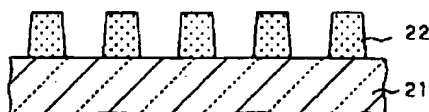
【図4】図3のサンプル・ウェハ上の微細な配線間スペースが SiO_x 層間絶縁膜で良好に埋め込まれた状態を示す模式的断面図である。

【図5】図4の SiO_x 層間絶縁膜の組織の電子顕微鏡観察図である。

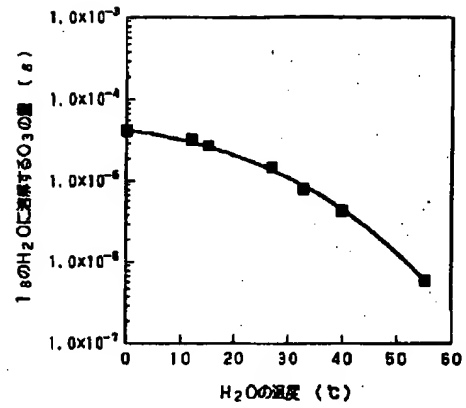
【符号の説明】

- 1 成膜室
- 2 上部電極
- 3 メッシュ電極
- 5 温調ステージ
- 6 ヒータ
- 7 冷却配管
- 8 溶解槽
- 9 導入管
- 10 送液管
- 11 超音波振動子
- 13 RF電源
- 21 絶縁基板
- 22 Al系配線パターン
- 23 SiO_x 層間絶縁膜
- 23a 基板上生成物
- 23b 気相中生成物

【図3】

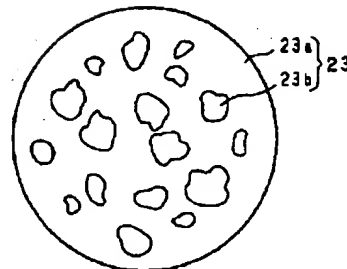


【圖2】



本発明の成果発表の一例

【図5】



本発明で成膜されるS i O₂ x層間絶縁膜の組成

DERWENT-ACC-NO: 1997-027041

DERWENT-WEEK: 199703

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: CVD appts for semiconductor device
mfr - in which insulating film of silicon oxide is
formed due to reaction of residual silane gas and
dissolved ozone gas

PATENT-ASSIGNEE: SONY CORP[SONY]

PRIORITY-DATA: 1995JP-0092837 (April 18, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 08288271 A		November 1, 1996	N/A
006	H01L 021/31		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 08288271A		N/A	
1995JP-0092837	April 18, 1995		

INT-CL (IPC): H01L021/205, H01L021/31 , H01L021/316 ,
H05H001/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08288271A

BASIC-ABSTRACT:

The appts includes a mesh electrode (3) arranged between an upper electrode (2) and a substrate stage (5), within a film forming chamber (1). A gas mixture of SiH₄/O₂ is supplied to the upper electrode, thereby forming plasma (P). A dissolution tank (8) containing water is arranged externally to the film

formation chamber. An O₃ introduction pipe (9) is inserted into the tank.

Water is introduced into the chamber through a liquid feed pipe (10).

An ultrasonic vibrator (11) and an annular nozzle (10a) are fitted at the end

part of the feed pipe. Aerosol is fed to a wafer (W) by the ultrasonic

vibrator. A plasma film of SiO_x impurity is deposited over the wafer. The

SiH₄ residual gas and the residual dissolved O₃ reacts on the wafer. Thus, an

insulation film of SiO_x is formed.

ADVANTAGE - Contributes to high integration density.

Improves efficiency and

reliability. Excels in planarisation characteristics and quality.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/5

TITLE-TERMS: CVD APPARATUS SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURE
INSULATE FILM

SILICON OXIDE FORMING REACT RESIDUE SILANE GAS
DISSOLVE OZONE GAS

ADDL-INDEXING-TERMS:

VLSI ULSI

DERWENT-CLASS: L03 U11

CPI-CODES: L04-C11C; L04-C12A; L04-D01;

EPI-CODES: U11-C05B2; U11-C05B5;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-008329

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1997-022806

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.